

## Beiträge zur Fajans'schen Titration.

von E. A. KOCSIS und L. POLLÁK.

K. Fajans und seine Mitarbeiter,<sup>1</sup> ferner K. Jellinek und Mitarbeiter<sup>2</sup> sowie O. Hahn<sup>3</sup> begründeten mit ihren Untersuchungen über Adsorption von Farbstoffen eine neue Titriermethode. Diese, nach Fajans benannte Methode gründet sich darauf, dass gewisse Niederschläge bestimmte Farbstoffe leicht adsorbieren. Fajans beobachtete, dass die Schwermetall-Kationen auch selbst imstande sind mit Anionen von schwerlöslichen organischen Farbstoffen farbige Verbindungen zu bilden. Die entstehenden Farben sind von den ursprünglichen ganz verschieden. Die Adsorption des Farbstoffes oder die erwähnte Reaktion geht gewöhnlich mit scharfer Farbenänderung von statten. Da die Veränderung des Farbstoffes gewöhnlich beim Äquivalenzpunkte eintritt, so ist sie zur titrimetrischen Messung geeignet.

Hierher gehört auch die von Jellinek und seinen Mitarbeitern eingeführte sog. hydrolytische Fällungsmethode, die auf der Veränderung der Wasserstoff bez. der Hydroxylionen-Konzentration beruht. Die angewandten Indikatoren zeigen die saure bzw. alkalische Reaktion des Metallsalzes an, wenn aber das Metallsalz in Form einer schwerlöslichen oder unlöslichen Verbindung ausfällt, so zeigt dies die alkalisch- bzw. sauer-hydrolysierende Titrierflüssigkeit mit einer entsprechenden Farbenänderung an. Hierzu ist öfters ein Farbstoff geeignet, der als Adsorptionsindikator verwendet wird.

Mit der Benützung der Adsorptionsindikatoren in der

---

<sup>1</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 97. 478. 1921. 158. 97. 1931. Ztschr. f. Elektrochemie 29. 495. 1923. Ztschr. f. anorg. Chem. 137. 221. 1924. und O. Hassel, Kolloid Ztschr. 34. 304. 1924.

<sup>2</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 130. 253. 1923.

<sup>3</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 43. 549. 1930.

Massanalytischen haben sich viele beschäftigt; man hat bei der Bestimmung vieler Kationen und Anionen praktisch einwandfreie Resultate erhalten.

Unsere Aufgabe war, zu den bereits bekannten Methoden neue Indikatoren zu finden, bzw. die Bestimmung solcher Kationen und Anionen zu ermöglichen, deren Bestimmung mit den bisherigen analytischen Methoden schwierig oder langwierig war. Die Indikatoren wurden in 0.1 %-iger wässrigen Lösung benützt, von welcher wir zu einer Bestimmung 3—5 Tropfen nahmen. Wenn die zu titrierende Lösung farbig war, so nahmen wir so viel Indikatorflüssigkeit, womit die Farbe der zu titrierenden Lösung verdeckt wurde. Die Konzentrationen der zu untersuchenden Lösungen wurden immer mit entsprechenden Methoden kontrolliert, worauf wir bei den einzelnen Versuchen stets hinweisen. Von den Chemikalien wurden die uns zur Verfügung stehenden reinsten Präparate genommen. Die Titrations wurden bei Tageslicht ausgeführt. Die Resultate teilen wir wegen Platzmangel tabellarisch mit.

### I. Die Bestimmung von Phosphationen.

Den Phosphatgehalt bestimmten O. Hahn und H. Meyer<sup>4</sup> massanalytisch mit 1—2—5—8-Tetraoxyantrachinon in Gegenwart von Magnesiumsulfat, weiters L. Duparc und E. Rogovine<sup>5</sup> mit Uranylacetat in Gegenwart von Natriumsalicylat.

Wir haben den Phosphatgehalt mit 0.1 n.-Bleinitrat titriert in Gegenwart von Bromphenolblau, Alizarinsulfosauremnatrium und Kongorot, sowie mit 0.1 n.-Uranylacetat in Gegenwart von Cochenille.

Alle 4 Indikatoren zeigten beim Äquivalenzpunkte scharfe und deutliche Farbenänderung, doch muss man der Reaktion bei Anwendung von Alizarinsulfosauremnatrium grosse Aufmerksamkeit zuwenden, da der fleischfarbige Endpunkt zur rötlichen Anfangsfarbe sehr nahe steht.

Die Titration mit Uranylacetat wurde in beinahe siedender Lösung durchgeführt, wie dies F. Repiton<sup>6</sup> bei der Titration von Uranylacetat mit Kaliumferrocyanid beschrieben hat

<sup>4</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 60, 925. 1927.

<sup>5</sup> Helv. chim. Acta. 11, 598.

<sup>6</sup> C. 1907. II. 2078.

Tabelle 1.

Indikator :	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ccm.	Verbraucht $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ccm.	Gefunden $\text{PO}_4\%$	Bestimmt $\text{PO}_4\%$	Differenz in %
Bromphenolblau,	10	4.15	0.789	0.786	+ 0.38
violett-gelb	20	8.28	0.787	"	+ 0.12
Allizarinsulfosaurem- natrium, rot-fleisch- farbig	20	8.29	0.788	"	+ 0.25
Kongorot, orangerot- violettblau,	20	8.30	0.789	"	+ 0.38
	$(\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ccm.				
Cochenille	10	4.13	0.785	"	- 0.12
rot-grün	20	8.28	0.787	"	+ 0.12

Der Phosphatgehalt und die Bleinitratlösung wurden gravimetrisch kontrolliert.

## II. Die Bestimmung von Molybdänationen.

Mit der Titration der Molybdänatsalze mittels Bleiacetat befasste sich Chathard.<sup>7</sup>

Wir bestimmten das Molybdänation mit 0.1 n. Bleinitrat in Gegenwart von Tropäolin 00 und Kongorot.

Tabelle 2.

Indikator:	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ccm.	Verbraucht $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ccm.	Gefunden $\text{MoO}_4\%$	Bestimmt $\text{MoO}_4\%$	Differenz in %
Tropäolin 00,	10	5.23	0.4184	0.4187	- 0.07
gelb-rot,	20	10.47	0.4188	"	+ 0.02
Kongorot,	10	5.24	0.4192	"	+ 0.09
bräunlichrot-mattblau	20	10.47	0.4188	"	+ 0.02

In diesem Falle färbte sich nicht der Niederschlag, sondern die Flüssigkeit, wovon wir uns durch Abfiltrieren überzeugten. Wir verwendeten saure Farbstoffe und es scheint, dass der vorwiegend Molybdänationen enthaltende Niederschlag

<sup>7</sup> Ber. d. d. Chem. Ges. 4. 280. 1871.

die sauren Farbstoffe nicht adsorbiert. Solche Erscheinungen erwähnen schon Fajans und seine Mitarbeiter bei der Titration der Halogene.<sup>8</sup> Beide Indikatoren zeigen scharfe und deutliche Übergangsfarben. Den Molybdäatgehalt der Lösung haben wir gravimetrisch als Ammoniumphosphormolybdäat kontrolliert.

### III. Die Bestimmung von Oxalationen.

Den Oxalatgehalt bestimmte R. Burstein<sup>9</sup> titrimetrisch in Gegenwart der Fluoresceingruppe mit Silbernitrat.

Wir bestimmten den Oxalatgehalt mit 0.1 n.-Bleinitrat und Eosin und Formylviolett, sodann mit Mercuronitrat bei Gegenwart von Bromphenolblau, Formylviolett und Bromkresolblau.

Bei beiden Titrationen muss die Farbenänderung des Formylvioletts sehr aufmerksam beobachtet werden, denn die beim Äquivalenzpunkt, auftretende rötliche Farbe steht der Anfangsfarbe sehr nahe. Die beiden anderen Indikatoren geben scharfe Umwandlungspunkte.

Der Oxalatgehalt wurde mit Permanganat kontrolliert.

Tabelle 3.

Indikator:	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ccm.	Verbraucht $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ccm.	Gefunden $\text{C}_2\text{O}_4\%$	Bestimmt $\text{C}_2\text{O}_4\%$	Differenz in %
Eosin, gelb-rot	20	18.50	0.4070	0.4074	- 0.09
Formylviolett, blau-rotlila	20	18.50 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ccm.	"	"	- 0.09
Bromphenolblau, violett-gelb-rosa	20	18.52	0.4075	"	+ 0.02
Formylviolett, blau-rötlich	20	18.51	0.4070	"	- 0.09
Bromkresolblau,	5	5.72	0.5034	0.5029	+ 0.09
blau-fleischfarbig-	10	11.43	0.5030	"	+ 0.02
lilarosa	20	22.85	0.5025	"	- 0.07

<sup>8</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 137. 221. 1924.

<sup>9</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 168. 325. 1928.

#### IV. Die Bestimmung von Ferrocyanionen.

Mit der titrimetrischen Bestimmung des Ferrocyanidgehaltes befasste sich R. Burstein,<sup>10</sup> der es mit Bleinitrat in Gegenwart von Alizarinsulfosauremnatrium titrierte. Gleichzeitig stellte er fest, dass in Gegenwart der Fluorescein-Gruppe der Ferrocyanidgehalt durch Silbernitrat nicht bestimmbar ist, weil die vor dem Äquivalenzpunkte eintretende Koagulation die scharfe Farbenänderung verhindert.

Wir titrierten das Ferrocyanid mit 0.1 n.-Zinksulfat in Gegenwart von Bromkresolpurpur und Formylviolett.

Tabelle 4.

Indikator:	$K_4Fe(CN)_6$ ccm.	Verbraucht $ZnSO_4$ ccm.	Gefunden $Fe(CN)_6$ %	Bestimmt $Fe(CN)_6$ %	Differenz in %
Bromkresolpurpur,	10	6.30	0.4450	0.4442	+ 0.18
violett-gelb	15	9.43	0.4440	"	- 0.04
	20	12.56	0.4435	"	- 0.15
Formylviolett	20	12.58	0.4443	"	+ 0.02
violett-blau					

Bromkresolpurpur zeigte scharfen Farbenübergang. Die Übergangsfarbe des Formylvioletts ist nur bei genauer Beobachtung auffällig, die Resultate sind aber einwandfrei.

Der Ferrocyanidgehalt der Lösung wurde mit 0.1 n.-Permanganat, des Zinksulfatgehalt gravimetrisch kontrolliert.

#### V. Die Bestimmung von Mercuroionen.

Mit der titrimetrischen Bestimmung des Mercuroions haben sich R. Burstein<sup>11</sup> und L. Zombory<sup>12</sup> befasst. R. Burstein titrierte das Mercuroion mit Kaliumbromid in Gegenwart von Alizarinsulfosauremnatrium, Zombory hat mit Kaliumchlorid in Gegenwart von Alizarinsulfosauremnatrium, später mit Kaliumbromid und Kaliumchlorid in Gegenwart vom Bromphenolblau und Bromkresolpurpur, weiterhin mit Bromkresol-

<sup>10</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 164, 219, 1927.

<sup>11</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 168, 325, 1928.

<sup>12</sup> Acta Litt. ac. Scient. Szeged. 1928. Ztschr. f. anorg. Chem. 184, 237, 1929. Magy. Chem. Foly. 39, 123, 1933.

grün, Chlorphenolrot und Bromthymolblau als Indikatoren titriert.

Wir haben den Mercuroion mit 0.1 n.-Natriumoxalat mit Bromphenolblau und Alizarinsulfosauremnatrium als Indikatoren titriert.

Tabelle 5.

Indikator:	Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ccm.	Verbraucht Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ccm.	Gefunden Hg %	Bestimmt Hg %	Differenz in %
Bromphenolblau,	5	3.77	3.026	3.042	— 0.52
bräunlichrot-gelblich-	10	7.60	3.049	"	+ 0.23
lila	15	11.40	3.049	"	+ 0.23
	20	15.22	3.053	"	+ 0.36
Alizarinsulfosaurem-	5	3.76	3.018	"	— 0.78
natrium, bräunlich-	10	7.53	4.021	"	— 0.68
gelb-rosa	15	11.30	3.023	"	— 0.62
	20	15.10	3.029	"	— 0.42

Beide Indikatoren zeigten scharfen und deutlichen Farbumschlag. Der Mercurogehalt der Lösung wurde nach R. Burstein<sup>13</sup> kontrolliert.

## VI. Bestimmung der Zinkionen.

Mit der titrimetrischen Bestimmung der Zinkionen haben sich viele beschäftigt. M. Galletti<sup>14</sup> titrierte Zink bei 40°C in Gegenwart von Essigsäure bis zur milchigen Trübung. Fahlenberg<sup>15</sup> tüpfelte in salzsaurer Lösung mit Urannitrat bis zum Äquivalenzpunkt. Die Zusammensetzung des Niederschlages bestimmten de Koninck und Prost.<sup>16</sup> Er besteht aus K<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> und sie empfehlen die Bestimmung in heisser Lösung auszuführen. Niessenson und Kettenbeil<sup>17</sup> benützen Molybdänat als Indikator. Scott<sup>18</sup> titrierte in Gegenwart von Ferrosalz. K. Jellinek und W. Kühn<sup>19</sup> benützten Permanganat als

<sup>13</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 168. 325. 1928.

<sup>14</sup> Bull. de la Soc. de Chim. 2. 83. 1864.

<sup>15</sup> Ztschr. f. anal. Chem. 4. 379. 1889.

<sup>16</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 9. 460. 1896.

<sup>17</sup> Chem.-Ztg. 29. 951. 1905.

<sup>18</sup> Standard Methods of Chemical analysis 1917.

<sup>19</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 138. 109. 1924.

Indikator. Neuestens titrierten H. Cone und L. C. Cady<sup>20</sup> das Zinkion bei 60°C mit Kaliumferrozyanid in Gegenwart von Schwefelsäure und Ammonsulfat, wobei sie Diphenylamin oder Diphenylbenzidin als Indikator benützten.

Wir titrierten das Zink in der Kälte und in neutraler Lösung mit 0.1 n.-Kaliumferrozyanid in Gegenwart von Alizarinsulfosauremnatrium als Indikator.

*Tabelle 6.*

Indikator:	ZnSO <sub>4</sub> ccm.	Verbraucht K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ccm.	Gefundem Zn %	Bestimmt Zn %	Differenz in %
Alizarinsulfosaurem-	5	7.96	3.122	3.116	+ 0.19
natrium, rot-lasch-	10	15.92	3.119	„	+ 0.09
farbe-rot	15	23.84	3.118	„	+ 0.07
	20	31.80	3.118	„	+ 0.07

Die Umwandlung von Laschfarbe in rot ist scharf. Dass die Farbumwandlung eine doppelte ist, kann mit der schwachen Adsorption erklärt werden. Von der Oberfläche des Ferrozyanidniederschlags wird im Äquivalenzpunkt wegen der schwachen Adsorption das Indikator vertrieben, somit kehrt die ursprüngliche Farbe zurück.

Den Zinkgehalt der Lösung haben wir gravimetrisch als Pyrophosphat kontrolliert.

Zur Titration gefärbter Chloride wählten wir 4 verschiedenen gefärbte Ionen enthaltende Lösungen. Zu diesen Titrationen waren nur solche Indikatoren geeignet, deren Farbenwechsel von der Farbe der Lösung nicht beeinflusst wurde. Die Vorversuche haben gezeigt, dass die Farbe derjenigen Farbstoffe, die einen sehr scharfen Farbenwechsel erleiden, von den gefärbten Chlorid-Lösungen auch in einer 0.2 n.-Konzentration nicht beeinflusst werden. Solche Farbstoffe sind Fluorescein, Alizarinengelb R, Alizarinengelb GG und Formylviolett.

Die benützten Indikatoren gaben scharfen und bestimmten Farbenwechsel. Eine Ausnahme bildete das Formylviolett, dessen Übergangsfarbe nur mit grosser Aufmerksamkeit von der grünen Farbe zu unterscheiden ist. Hievon abgesehen gibt es tadellose Werte.

<sup>20</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 49. 356. 1927.

Tabelle 7.

Indikator:	CoCl <sub>2</sub> ccm.	Verbraucht AgNO <sub>3</sub> ccm.	Gefunden Cl %	Bestimmt Cl %	Differenz in %
Fluorescein,	20	19.98	0.3543	0.3546	— 0.08
gelb-orangerot	20	19.99	0.3545	"	— 0.02
Alizarin gelb R,	20	19.98	0.3543	"	— 0.08
gelb-rosa	20	20.01	0.3548	"	+ 0.05
Alizarin gelb GG,	20	19.98	0.3543	"	— 0.08
gelb-rosa	20	19.99	0.3545	"	— 0.02
NiCl <sub>2</sub> ccm.					
Fluorescein,	20	19.95	0.3537	0.3540	— 0.08
gelb-orangerot	20	19.98	0.3543	"	+ 0.08
Alizarin gelb R,	20	19.95	0.3537	"	— 0.08
gelb-rosa	20	19.98	0.3543	"	+ 0.08
CuCl <sub>2</sub> ccm.					
Fluorescein,	30	19.38	0.3436	0.3438	— 0.05
kanarin gelb-orange	20	19.39	0.3438	"	± 0.00
Alizarin gelb R,	20	19.39	0.3438	"	± 0.00
gelb-rosa	20	19.40	0.3440	"	+ 0.05
FeCl <sub>3</sub> ccm.					
Formylviolett,	20	18.89	0.3349	0.3348	+ 0.02
grünlichblau-violett	20	18.90	0.3351	"	+ 0.08

Bei der Titration gefärbter Chloride ist es von Vorteil die Lösung stark zu verdünnen. Wir stellten Versuche an, wobei wir zu 20 ccm. der Probe 50 ccm. Wasser gaben. In diesem Falle war der Farbenübergang viel schärfer, wodurch das Resultat mit der Kontrolle besser übereinstimmte.

Wie die Tabelle (7) zeigt kann man zur Titration aller gefärbten Chloride denselben Indikator nicht verwenden. Bemerkenswert ist, dass das Formylviolett nur zur Titration von Ferrichlorid geeignet ist, bei den übrigen gefärbten Chloriden haben wir damit keine brauchbare Resultate erhalten.

Von den Indikatoren gaben wir nur soviel zu der zu titrierenden Lösung, dass die ursprüngliche Farbe der Lösung



verschwinde. Mit den erwähnten Indikatoren ist dies möglich ohne den Farbstoff in grossem Überfluss zugeben zu müssen. Die Titrierende Lösungen haben wir teils gravimetrisch, teils elektroanalytisch geprüft. Die Silbernitratlösung wurde titrimetrisch in Gegenwart von Kaliumchromat bestimmt.

\*

In den angeführten Fällen haben wir auch viele andere Farbstoffe untersucht, und als nicht brauchbar befunden. Trotz der Farbenveränderungen konnten wir nämlich den Äquivalenzpunkt nicht genau beobachten.

Nach den erhaltenen Resultaten, kann hier behauptet werden, dass unsere auf die Fajans'sche Adsorptionstitrimetrie gegründeten Bestimmungen in der analytischen Praxis wegen ihrer Verlässlichkeit und Kürze mit Erfolg angewandt werden können. Die erhaltenen Resultate überschreiten nämlich in den seltensten Fällen die analytische Fehlergrenze. Weiterhin die erwähnten Anionen und Kationen können meist nur auf langwierige gravimetrische, oder umständliche, titrimetrische Wege bestimmt werden.

\*

Wir können nicht unterlassen auch hier Herrn Prof. *Dr. Árpád v. Kiss* unseren Dank für sein nimmermüdes Interesse und seine fördernden Ratschläge auszusprechen und ihm Dank zu sagen, dass er durch Zuwendung der Rockefeller-Stiftung die Anschaffung der erforderlichen Materialien ermöglichte.

Szeged, am 7. VII. 1934.

---

## INDEX TOM. IV. FASC. 1—2.

### IV. kötet 1—2. füzetének tartalomjegyzéke:

	Pag.
<i>Paul Fröhlich</i> : Das Temperaturoptimum phosphoreszierender Farbstofflösungen. (Tafel I.) . . . . .	1—17
<i>S. v. Szentpétery</i> : Petrologische Verhältnisse des Fehérkő-Berges und die detaillierte Physiographie seiner Eruptivgesteine (Taf. II—V.)	18—123
<i>A. v. Kiss</i> und <i>M. Geszner</i> : Über die Ursachen der Farbenänderungen der Kobaltosalze in Neutralsalzlösungen . . . . .	124—146
<i>E. A. Kocsis</i> und <i>L. Pollák</i> : Beiträge zur Fajans'schen Titration .	147—155

---

Az értekezések nyelvezetéért és tartalmáért a szerzők felelősek.

In Betreff des Inhaltes, der Übersetzung und der Schreibart der einzelnen Abhandlungen sind die Verfasser verantwortlich.

---